

Accession Nbr :

1997-100921 [10]

Related Acc. Nbrs :

1997-145642

Sec. Acc. CPI :

C1997-032367

Sec. Acc. Non-CPI :

N1997-083449

Title :

Polyarylene sulphide sulphonic acid soluble in polar aprotic solvent - prepd. by chloro-sulphonation, used for making moulding, film, fibre or membrane esp. micro-, nano- or ultra-filtration or proton-conductive membrane

Derwent Classes :

A26 A85 A88 F01 G02 J01 L03 V01 X16 X25

Patent Assignee :

(FARH) HOECHST AG

(AVET) AVENTIS RES & TECHNOLOGIES GMBH & CO KG

(CELA) CELANESE VENTURES GMBH

Inventor(s) :

HELMER-METZMANN F; SCHLEICHER A; SCHNELLER A;
WITTELER H

Nbr of Patents :

3

Nbr of Countries :

3

Patent Number :

DE19527435 A1 19970130 DW1997-10 C08G-075/02 7p *

AP: 1995DE-1027435 19950727

ES2139376 T3 20000201 DW2000-13 C08G-075/02

FD: Based on EP-840760

AP: 1996EP-0926354 19960716

TW-438839 A 20010607 DW2001-75 C08G-075/00

AP: 1996TW-0109091 19960725

Priority Details :

1995DE-1027435 19950727; 1995DE-1048425 19951222

Citations :

US3948865;

2.Jnl.Ref

IPC s :

C08G-075/00 C08G-075/02 B01D-071/66 B01J-039/18 C08J-005/18 C08J-005/22 C08L-081/02 C25B-013/08 D01F-006/76 H01M-008/00 H01M-008/02

Abstract :

DE19527435 A

Polyarylene sulphide sulphonic acid (I) is soluble in polar aprotic solvent. USE - (I) is used for making mouldings, films, membranes or fibres, pref. membranes for filtration, esp. micro-, nano- and ultra-filtration, and proton-conducting membranes, esp. with a proton conductivity of 2-200 mS/cm; and the membranes are used in capacitors and electrochemical cells, esp. fuel cells and electrolytic cells (all claimed).

ADVANTAGE - Normal polyarylene sulphides are modified to render them soluble in polar aprotic solvents and facilitate conversion e.g. to films and to convert them to cation exchangers.(Dwg.0/0)

EP Equiv. Abstract :

EP-840760 B

Polyarylene sulphide-sulphonic acids which are soluble in polar aprotic solvents are new.

Also claimed is the prepn. of the acids, comprising completely dissolving the polyarylene sulphide in chloro sulphonic acid, opt. adding oleum or acetic anhydride, and then precipitating the prod. in an aq. medium.

USE - Used in the prodn. of coatings, mouldings, films, membranes (esp. for micro-, nano- or ultra-filtration) or fibres, or as materials for condensers or electrochemical cells, esp. fuel or electrolysis cells.

ADVANTAGE - The ion-exchange prods. are soluble in, e.g., N-methyl pyrrolidone (NMP), DMAC, DMSO or DMF. Polyarylene sulphides such as Fortron and Ryton (both RTMs) can therefore be modified to give prods. suitable for direct mfr. of the above membranes. The modified prods. have 0.1-100 mol.% of their repeating units sulphonated and 0-40 mol.% chlorinated, opt. with some or all of the S linkages oxidised to SO₂. The membranes have a proton conductivity of 2-200 mS/cm.

Manual Codes :

CPI: A05-J05A A10-E12B F01-D10 J01-C03 J01-H L03-E01D

EPI: V01-B01B5 V01-B01C X16-C X16-J02 X16-J08 X25-R01C

Update Basic :

1997-10

Update Equivalents :

1999-50; 2000-13; 2001-75

Update Equivalents (Monthly) :

2001-12



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
DE 195 27 435 A 1

⑳ Aktenzeichen: 195 27 435.0
㉑ Anmeldetag: 27. 7. 95
㉒ Offenlegungstag: 30. 1. 97

㉓ Int. Cl.⁶:
C 08 G 75/02
C 08 L 81/02
C 08 J 5/18
C 08 J 5/22
D 01 F 6/76
B 01 D 71/66
B 01 J 39/18
C 25 B 13/08
H 01 M 8/02
// C 08 J 5/00

DE 195 27 435 A 1

㉔ Anmelder:
Hoechst AG, 65929 Frankfurt, DE

㉕ Erfinder:
Helmer-Metzmann, Freddy, Dr., 55270 Essenheim, DE;
Schleicher, Andreas, Dr., 65614 Beselich, DE;
Schneller, Arnold, Dr., 64409 Messel, DE; Witteler, Helmut, Dr., 65929 Frankfurt, DE

㉖ Polymerelektrolyte und Verfahren zu deren Herstellung

㉗ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Chlorsulfonierung von Polyarylsulfid bei dem das Polyarylsulfid bei einer Temperatur von 10 bis +20°C in Chlorsulfonsäure vollständig gelöst, anschließend bei Reaktionstemperaturen im Bereich von +5 bis +20°C über eine Reaktionsdauer von höchstens 180 min., ggf. unter Zusatz von Oleum oder Azetanhydrid, gerührt und danach in wässrigem Medium ausgefällt wird. Als Polyarylsulfid wird vorzugsweise Poly-p-phenylensulfid eingesetzt. Die Erfindung betrifft auch chlorsulfoniertes Polyarylsulfid hergestellt nach diesem Verfahren, das sich in einer Menge von 10 bis 50 Gew.-% in N-Methyl-pyrrolidon löst und ein mittleres Molekulargewicht M_w von ≥ 50000 g/Mol besitzt. Die Erfindung betrifft schließlich auch die Verwendung von chlorsulfoniertem Polyarylsulfid zur Herstellung von Formkörpern, Folien, Fasern oder von Membranen mit einer Protonenleitfähigkeit im Bereich von 2 bis 200 mS/cm.

DE 195 27 435 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 11. 96 602 065/268

8/32

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Verbindungen der Klasse Polyarylsulfidsulfonsäure, die gute Löslichkeit in polar-aprotischen Lösemitteln besitzen, deren Verwendung sowie ein Verfahren zum Herstellen solcher Polyarylsulfidsulfonsäuren.

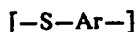
- 5 Polyarylsulfid, insbesondere Poly-p-phenylsulfid, ist als Polymeres bekannt, das sich durch eine besondere Widerstandsfähigkeit in bezug auf chemische und thermische Einflüsse auszeichnet. Um dieses Polymere aber für den Einsatz in wäßrigen Medien verwenden zu können, ist es zweckmäßig, seine Hydrophilie zu erhöhen. Eine Methode, um dieses Ziel mittels einer Sulfonierungsreaktion zu erreichen, beschreibt die US-A-4,110,265. 10 Dabei wird Polyphenylsulfid mit Oleum umgesetzt und ergibt ein sulfoniertes Produkt, das als Kationenaustauschermaterial eingesetzt wird. Allerdings wird dieses Material als ein komplett unlösliches und darüber hinaus auch unschmelzbares vernetztes Polymer beschrieben, wodurch jedwede Weiterverarbeitung dieses Materials sehr erschwert wird. Die US-A 4,199,321 beschreibt die Verbesserung der Färbbarkeit von PPS Fasern durch Sulfonierung mit H_2SO_4 , SO_3 und Oleum. Die hier beschriebenen Fasern sind aber nur an ihrer Oberfläche 15 sulfoniert.

- Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ausgehend von üblichen Polyarylsulfiden eine Möglichkeit zu schaffen, daraus durch Modifizierung Polymere herzustellen, die in polar-aprotischen Lösemitteln löslich sind und die sich beispielsweise leicht zu Folien weiterverarbeiten lassen. Eine weitere Aufgabe besteht darin, ausgehend von üblichen Polyarylsulfiden Kationenaustauscher herzustellen, die in polar-aprotischen Lösemitteln löslich sind. 20

Gelöst wird diese Aufgabe durch eine Polyarylsulfid-sulfonsäure, deren Kennzeichenmerkmal darin zu sehen ist, daß sie löslich ist in polar-aprotischen Lösemitteln.

Als polar aprotische Lösemittel können beispielhaft genannt werden N-Methylpyrrolidon (NMP), Dimethylacetamid (DMAC), Dimethylsulfoxid (DMSO) oder Dimethylformamid (DMF).

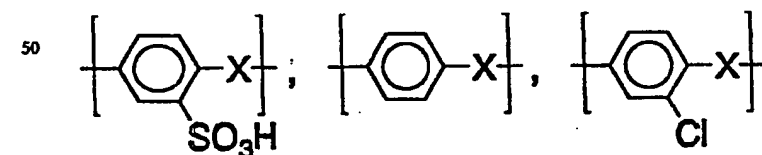
- 25 Als Polyarylsulfide eignen sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung allgemein Polymere, deren Hauptkette aus den Wiederholungseinheiten der allgemeinen Form



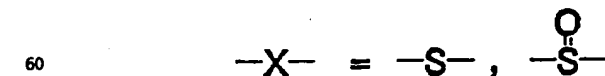
- 30 gebildet wird. Ar steht in der allgemeinen Formel für 1,4-Phenylen, 1,3-Phenylen, 1,2-Phenylen, Biphenylen, Naphthylen, Anthrylen oder eine andere bivalente aromatische Einheit. Die mittleren Molekulargewichte M_w geeigneter Polyarylsulfide liegen vorzugsweise im Bereich von 2000 bis 200 000 g/mol. Besonders bevorzugt wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung Poly-p-phenylsulfid eingesetzt, das ein mittleres Molekulargewicht M_w von $> 50\,000$ g/mol besitzt und bei dem die aromatische Einheit ausschließlich 1,4-Phenylen ist, was 35 durch 1H -NMR-Spektroskopie festgestellt werden kann. Außerdem werden solche Poly-[1,4-phenylsulfid]e verwendet, die in beschränktem Umfang vernetzt, gleichwohl aber schmelzbar und löslich sind. Die besonders bevorzugten Polyarylsulfide sind unter den Markennamen ®Fortron (Fortron Industries) oder ®Ryton (Phillips Petroleum) am Markt bekannt geworden.

- Unter einer Polyarylsulfid-sulfonsäure soll im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein Polymeres verstanden werden, das in einem Umfang von 0.1 bis 100 Mol-%, bevorzugt von 2 bis 40 Mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Wiederholungseinheiten, sulfoniert ist, d. h. es befinden sich Sulfonsäurereste ($-SO_3H$) an den aromatischen Einheiten. Ferner können die aromatischen Einheiten in einem Umfang von 0 bis 40 Mol-%, bevorzugterweise von 5 bis 25 Mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Wiederholungseinheiten, chloriert sein und die Sulfidbrücken zwischen den aromatischen Einheiten können in einem Umfang von 0 bis 100 Mol-%, 45 ebenfalls bezogen auf die Gesamtmenge an Wiederholungseinheiten, zu Sulfoxid oxidiert sein.

Die folgenden Strukturformeln zeigen beispielhaft Wiederholungseinheiten, die in der angesprochenen Polyarylsulfid-sulfonsäure enthalten sein können.



55



- Die erfindungsgemäße Polyarylsulfid-sulfonsäure löst sich in einer Menge von mehr als 5 Gew.-% in N-Methyl-pyrrolidon, wobei die lösliche Polyarylsulfidsulfonsäure ein mittleres Molekulargewicht von 2000 bis 200 000 g/mol besitzt, bevorzugt $\geq 20\,000$ bis 100 000 g/mol. 65

Das Verfahren zum Herstellen der erfindungsgemäßen Polyarylsulfidsulfonsäure kann als Chlorsulfonierung von Polyarylsulfid umschrieben werden. Dabei wird zunächst das Polyarylsulfid bei einer Temperatur im Bereich von 10 bis $+20^\circ C$ zu 5 bis 15 Gew.-% in Chlorsulfonsäure vollständig gelöst, anschließend bei

Reaktionstemperaturen im Bereich von 5 bis 20°C, ggf. unter Zusatz von Oleum oder Essigsäureanhydrid, gerührt und danach in wäßrigem Medium ausgefällt. In einem alternativen erfindungsgemäßen Verfahren wird das Polyarylsulfid zuerst nicht in reiner Chlorsulfonsäure, sondern direkt in einer Mischung aus Chlorsulfonsäure und Oleum vollständig gelöst.

Unter dem Begriff Chlorsulfonierung soll im Rahmen der vorliegenden Erfindung eine Eintopfreaktion verstanden werden, bei der neben der eigentlichen Sulfonierung der aromatischen Einheiten zum Teil auch eine Oxidation der Sulfidbrücken zwischen den aromatischen Einheiten zum Sulfoxid und gleichzeitig partiell auch eine Aromatenchlorierung stattfindet.

Die Zugabe von Oleum oder Essigsäureanhydrid ist nicht unbedingt erforderlich, um erfindungsgemäß lösliche Polyarylsulfid-sulfonsäure zu erhalten, aber wenn die Chlorsulfonierungsreaktion durch die genannten Zusatzmittel unterstützt wird, kann ggf. die Reaktionsdauer entsprechend verkürzt werden. Außerdem werden so bei gegebener Löslichkeit insgesamt höhere Sulfonierungsgrade erzielt. Die Zusatzmengen an Oleum oder Essigsäureanhydrid (Ac_2O) liegen üblicherweise bei 10 bis 200 Gew.-% Oleum, bezogen auf das Gewicht an der Chlorsulfonsäure, oder bei 5 bis 30 Gew.-% Essigsäureanhydrid, ebenfalls bezogen auf das Gewicht der Chlorsulfonsäure.

In einem weiteren Verfahrensschritt wird das chlorsulfonierte Material in Wasser suspendiert und gekocht, so daß Polyarylsulfid-sulfonsäurechlorid zu Polyarylsulfid-sulfonsäure umgesetzt wird. Diese wird im folgenden auch als sulfoniertes Polyarylsulfid bezeichnet, und kann neben den Sulfonsäuregruppen an den Aromaten gebundene Chloratome und Sulfoxidbrücken enthalten.

Nach den oben beschriebenen Verfahren sind auch Polymere erhältlich, die aufgrund ihres hohen Sulfonierungsgrades wasserlöslich sind.

Durch Einwirkung geeigneter Oxidationsmittel, beispielsweise H_2O_2 , O_3 , HNO_3 und N_2O_4 , kann der Oxidationszustand der Sulfid- und Sulfoxidbrücken in dem sulfonierten Polyarylsulfid verändert werden, so daß sich der Sulfoxidanteil bis auf 100 mol-% erhöht oder daß die Sulfid- und Sulfoxidbrücken zu einem Anteil bis zu 100 mol-% in Sulfongruppen (SO_2) umgewandelt werden. Auch die so erhaltenen Materialien sind, wie oben angesprochen, thermisch und chemisch sehr beständig und in polar-aprotischen Lösemitteln löslich.

Das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte sulfonierte Polyarylsulfid und seine Oxidationsprodukte eignen sich infolge ihrer Löslichkeit hervorragend zur Weiterverarbeitung zu Formkörpern, zu Folien oder zu Fasern. Insbesondere können daraus aber Membranen hergestellt werden, die sich durch eine Protonenleitfähigkeit im Bereich von 2 bis 200 mS/cm, vorzugsweise von 5 bis 50 mS/cm, auszeichnen. Solche Membranen werden vorteilhaft in Elektrolytkondensatoren und in elektrochemischen Zellen, insbesondere in Brennstoffzellen und Elektrolysezellen eingesetzt. Bei den hier genannten Elektrolytkondensatoren handelt es sich insbesondere um vom Fachmann als Superkondensatoren bezeichnete Gebilde; das sind Elektrolytkondensatoren, die keine elektrisch isolierende Schicht zwischen Elektrode und Elektrolyt besitzen.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung für den Fachmann noch deutlicher beschreiben, ohne daß aber eine Einschränkung auf die konkret dargestellten Ausführungsformen daraus abgeleitet werden soll. Alle Beispiele wurden mit einer PPS-Type erarbeitet, die von Fortron Industries als ®Fortron W300 erhältlich ist. Es handelt sich dabei um unverzweigtes Poly-[1,4-phenylensulfid] mit einem mittleren Molekulargewicht M_w von 90 000 g/mol.

Beispiel 1

In 220 ml Chlorsulfonsäure werden bei der in der Tabelle 1 angegebenen Temperatur unter Rühren 12 g PPS gelöst. Nach 30 min wird die Lösung auf die in der Tabelle 1 angegebene Reaktionstemperatur erwärmt und über die ebenfalls angegebene Reaktionsdauer gerührt. Die Aufbereitung geschieht durch Ausgießen in eine Mischung aus 2 kg Eis und 600 ml 30%ige Schwefelsäure. Der Niederschlag wird anschließend über eine Zeit von 15 h in Wasser gekocht, dann abfiltriert und getrocknet. Die Eigenschaften des Produktes sind in der Tabelle 1 angegeben.

Vergleichsbeispiel 1

Wie in Beispiel 1 werden 12 g PPS in 220 ml Chlorsulfonsäure gelöst. Lösungstemperatur, Lösungsdauer, Reaktionstemperatur und Reaktionsdauer sind der Tabelle 1 zu entnehmen. Nach der Aufarbeitung des Reaktionsproduktes, die wie in Beispiel 1 durchgeführt wurde, konnte ein polymeres Material erhalten werden, dessen Eigenschaften in der Tabelle 1 angegeben sind.

Vergleichsbeispiel 2

15 g PPS wie in Beispiel 1 werden in 300 ml Chlorsulfonsäure gelöst. Lösungstemperatur, Lösungsdauer, Reaktionstemperatur und Reaktionsdauer ergeben sich aus der Tabelle 1. Nach der Aufarbeitung wie in Beispiel 1 wurde ein Produkt erhalten, dessen Eigenschaften aus der Tabelle 1 hervorgehen.

Beispiel 2

Wie in Vergleichsbeispiel 2 werden 15 g PPS in 300 ml Chlorsulfonsäure gelöst. Lösungs- und Reaktionsbedingungen sind in der Tabelle 1 ausgewiesen. Nach Aufarbeitung des Reaktionsproduktes wie in Beispiel 1 wurde ein hellgelbes Polymer erhalten, dessen Eigenschaften in der Tabelle 1 angegeben sind. Die inhärente Viskosität des Polymers in NMP-Lösung beträgt 1,5 dl/g.

Tabelle 1

| | Beispiel 1 | Vergleichs- beispiel 1 | Beispiel 2 | Vergleichs- -beispiel 2 |
|---|------------|---------------------------|------------|----------------------------|
| Lösungstemperatur | 5 °C | - 25 °C | 5 °C | 5 °C |
| Lösungsdauer | 30 min | 120 min | 30 min | 30 min |
| Reaktionstemperatur | 20 °C | 0 °C | 20 °C | 20 °C |
| Reaktionsdauer | 150 min | 240 min | 60 min | 150 min |
| Reaktionstemperatur zusätzlich | - | - | - | 50 °C |
| Reaktionsdauer zusätzlich ⁴⁾ | - | - | - | 60 min |
| Zugabe an Oleum (9,8 % SO ₃) in ml | - | - | 30 ml | - |
| Zugabe an Ac ₂ O in ml | - | - | - | - |
| SF ¹⁾ | 4 | 14 | 2 | 35 |
| Cl ²⁾ | 5 | 10 | 4 | 32 |
| L _{NMP} ³⁾ | 20 | < 3 | > 40 | < 3 |

¹⁾ SF: Anzahl der zusätzlich eingeführten Schwefelatome pro 100 Phenylsulfid-Wiederholungseinheiten gemäß Elementaranalyse

²⁾ Cl: Anzahl der pro 100 Phenylsulfid-Wiederholungseinheiten eingeführten Chloratome gemäß Elementaranalyse

³⁾ L_{NMP}: Löslichkeit in N-Methyl-Pyrrolidon in Gew.-%

⁴⁾ Zusätzliche Reaktionsdauer nach Zugabe von Oleum oder Ac₂O.

Beispiel 3

10 g PPS werden in 300 ml Chlorsulfonsäure gelöst. Lösungs- und Reaktionsbedingungen sind in der Tabelle 2 angegeben. Nach Aufarbeitung des Reaktionsprodukts wurde ein bräunlich gefärbtes Material erhalten, dessen Eigenschaften in der Tabelle 2 angegeben sind.

Beispiel 4

Ein nach Beispiel 2 erhaltenes Polymer wird unter Erwärmen zu 40 Gew.-% in N-Methylpyrrolidon gelöst. Die auch bei 20°C flüssige und klare Lösung wurde mit einer Rakel zu einem Film mit einer Dicke von 100 pm ausgestrichen und bei einer Temperatur von 100°C im Umluftofen getrocknet. Auf diese Weise entstand eine durchsichtige flexible Folie an der folgende Messungen vorgenommen wurden:

a) Zug/Dehnungsversuch nach ISO 527.

→ Reißdehnung = 4%.

b) Bestimmung des Elastizitätsmoduls gemäß DIN 53 455 nach Young → 6 GPa.

c) Kristallstruktur durch Röntgenweitwinkelstreuung ($\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, Ni-gefiltert, $2\theta = 3^\circ$ bis 58°) → röntgenamorph.

Beispiel 5

In 300 ml Chlorsulfonsäure werden bei der in der Tabelle 2 angegebenen Temperatur unter Rühren 15 g PPS gelöst. Nach 15 min wird die Lösung auf die in der Tabelle 2 angegebene Reaktionstemperatur erwärmt und über die ebenfalls angegebene Reaktionsdauer gerührt. Nach Oleumzugabe und Weiterreaktion wie in Tabelle 2 angegeben wurde das Reaktionsprodukt wie in Beispiel 1 beschrieben aufgearbeitet und ergab ein hellgelbes Produkt. Die Eigenschaften des Produktes sind in der Tabelle 2 angegeben.

Eine Säure/Base Titration einer Lösung des Produktes aus Beispiel 5 ergab eine Ionenaustauschkapazität von 0,93 mmol/g. Das mittlere Molekulargewicht M_w wurde durch Gelpermeations-Chromatographie bestimmt und lag bei 70 000 g/mol.

Die Bestimmung der Ionenaustauscher-Kapazität (Ion Exchange Capacity, IEC) erfolgt, indem 150 mg Produkt in 100 ml DMSO gelöst und mit NaOH -Lösung (0,025 N in $\text{H}_2\text{O}/\text{DMSO}$, 50 Vol% DMSO) titriert werden. Der Äquivalenzpunkt wird durch Farbumschlag von Phenolphthalein oder konduktometrisch ermittelt.

Die Messung der Wechselstromleitfähigkeit erfolgt an Membranen einer Dicke von 60 bis 100 μm , die über 0,5%ige Schwefelsäure mit den Elektroden eines handelsüblichen Konduktometers kontaktiert werden. Zur Vorbehandlung wurden die Membranen einen Tag in Wasser eingelegt. Die Messung der Wechselstromleitfähigkeit erfolgte bei 20°C und einer Frequenz von 1000 Hz.

Beispiel 6

Wie in Beispiel 5 wurden 15 g PPS in 300 ml Chlorsulfonsäure gelöst. Die weiteren Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 2 angegeben, die Aufbereitung erfolgte wie in Beispiel 1 und ergab ein hellgelbes Produkt, dessen Eigenschaften in der Tabelle 2 aufgeführt sind. Eine Säure/Base Titration einer Lösung des Produktes aus Beispiel 6 ergab eine Ionenaustauschkapazität von 3,2 mmol/g. Das Polymer ist röntgenamorph.

Beispiel 7

In 100 ml Chlorsulfonsäure werden bei der in der Tabelle 2 angegebenen Temperatur unter Rühren 5 g PPS wie in Beispiel 5 gelöst. Die weiteren Reaktionsbedingungen ergeben sich aus Tabelle 2. Nach Aufbereitung wie in Beispiel 1 wurde ein hellgelbes Produkt erhalten, dessen Eigenschaften die Tabelle 2 angibt. Die Bestimmung der Ionenaustauschkapazität wie in den Beispielen 5 und 6 ergab einen Wert von 2,98 mmol/g. Das Polymer ist röntgenamorph.

Tabelle 2

| | Beispiel 3 | Beispiel 5 | Beispiel 6 | Beispiel 7 |
|---|------------|------------|------------|------------|
| Lösungstemperatur | 5 °C | 5 °C | 5 °C | 20 °C |
| Lösungsdauer | 30 min | 15 min | 60 min | 20 min |
| Reaktionstemperatur | 5 °C | 20 °C | 20 °C | 20 °C |
| Reaktionsdauer | | 30 min | - | - |
| Zugabe an Ac ₂ O in ml | 100 | | | |
| Zugabe an Oleum (15% SO ₃) in ml | | 100 | 100 | 33 |
| Reaktionsdauer zusätzlich ⁴⁾ | 345 min | 120 min | 300 min | 145 min |
| IEC ¹⁾ | 2,75 | 3,2 | 2,98 | 0,93 |
| Cl ²⁾ | > 30 | 3 | 7 | 14 |
| L _{NMP} ³⁾ | 10 | > 20 | > 20 | > 50 |
| Leitfähigkeit in mS/cm ⁵⁾ | | 2,8 | 50 | 25 |

¹⁾ IEC: Ionenaustauscherkapazität in mmol/g

²⁾ Cl: Anzahl der pro 100 Phenylensulfid-Wiederholungseinheiten eingeführten Chloratome gemäß Elementaranalyse

³⁾ L_{NMP}: Löslichkeit in N-Methyl-Pyrrolidon in Gew.-%

⁴⁾ Zusätzliche Reaktionsdauer nach Zugabe von Oleum oder Ac₂O.

⁵⁾ Messung wie in Beispiel 5 beschrieben.

Bei allen Beispielen wurde eine ESCA-spektroskopische Untersuchung des Reaktionsproduktes durchgeführt. Danach zu urteilen sind in allen oben genannten Materialien die Sulfidbrücken zu 20% bis 80% zum Sulfoxid oxidiert.

Beispiel 8

Im Reaktionsprodukt aus Beispiel 6 liegt das molare Verhältnis von Sulfid- zu Sulfoxidbrücken laut ESCA-Spektroskopie bei 73 zu 27. Das Reaktionsprodukt wird in 200 ml einer Mischung aus 30% H₂O₂ und Eisessig (Mischungsverhältnis Volumina 1 : 1) suspendiert und 30 min gekocht, filtriert und getrocknet. Danach liegt das molare Verhältnis von Sulfid- zu Sulfoxidbrücken bei 15 zu 85. Das Reaktionsprodukt ist zu > 20 Gew.-% in NMP löslich.

Beispiel 9

Das Reaktionsprodukt aus Beispiel 6 wird 15 min in einem Ozonstrom mit 20 g O₃ pro m³ begast. Durch ESCA sind danach keine Sulfidbrücken und 22 Mol-% Sulfoxidbrücken nachzuweisen. Der Rest sind nach ESCA Sulfonbrücken. Das Reaktionsprodukt ist zu > 10 Gew.-% in NMP löslich.

In den obengenannten Beispielen lag die chemische Ausbeute der Umsetzungen bei über 90%.

Patentansprüche

1. Polyarylsulfid-sulfonsäure, dadurch gekennzeichnet, daß sie löslich ist in polaren protischen Lösemit-
teln.
2. Polyarylsulfid-sulfonsäure nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ihre Hauptkette überwie- 5
gend aus den Wiederholungseinheiten der allgemeinen Form

[—S—Ar—]

- gebildet wird, wobei Ar für 1,4-Phenylen, 1,3-Phenylen, 1,2-Phenylen, Biphenylen, Naphthylen, Anthrylen 10
oder eine andere bivalente aromatische Einheit steht.
3. Polyarylsulfid-sulfonsäure nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß Ar für 1,4-Phenylen steht.
4. Polyarylsulfid-sulfonsäure nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß ihr mittleres
Molekulargewicht M_w im Bereich von 2000 bis 200 000 g/mol liegt, bevorzugt im Bereich von \geq 15
20 000 g/mol.
5. Polyarylsulfid-sulfonsäure nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie in einer
Menge von 0,1 bis 100 Mol-%, vorzugsweise von 2 bis 40 Mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge an
Wiederholungseinheiten, Sulfonsäuregruppen oder Sulfonsäurechloridgruppen trägt, und daß sie in einer
Menge von 0 bis 40 Mol-%, vorzugsweise von 5 bis 25 Mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Wiederho- 20
lungseinheiten, Chloratome trägt.
6. Polyarylsulfid-sulfonsäure nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Sulfid-
brücken zwischen den aromatischen Einheiten in einem Umfang von 0 bis 100 Mol-%, vorzugsweise von 20
bis 80 Mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Wiederholungseinheiten, zum Sulfoxid oder zum Sulfon
oxidiert sind.
7. Polyarylsulfid-sulfonsäure nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie sich in 25
einer Menge von mehr als 5 Gew.-% in N-Methyl-pyrrolidon löst.
8. Verfahren zum Herstellen von Polyarylsulfid-sulfonsäure nach einem der Ansprüche 1 bis 7 dadurch
gekennzeichnet, daß das Polyarylsulfid in Chlorsulfonsäure oder in einer Mischung von Chlorsulfonsäure
mit Oleum oder Acetanhydrid vollständig gelöst wird, daß dann ggf. Oleum oder Acetanhydrid zugesetzt 30
wird und daß danach in wäßrigem Medium ausgefällt wird.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Polyarylsulfid Poly-[1,4-phenylensulfid]
eingesetzt wird.
10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Herstellung der Lösung in Chlorsul-
fonsäure oder in einer Mischung von Chlorsulfonsäure mit Oleum oder Acetanhydrid bei einer Temperatur
im Bereich von -10°C bis $+20^\circ\text{C}$ und daß die nachfolgende Weiterreaktion bei einer Temperatur im 35
Bereich von $+5^\circ\text{C}$ bis $+20^\circ\text{C}$ erfolgt.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyarylsulfid in einer
Menge von 5 bis 15 Gew.-% in Chlorsulfonsäure gelöst wird und daß ggf. Oleum in einer Menge von 10 bis
200 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht an Chlorsulfonsäure, zugesetzt wird.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß Azetanhydrid in einer 40
Menge von 1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht an Chlorsulfonsäure, eingesetzt wird.
13. Verwendung von Polyarylsulfid-sulfonsäure gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 zur Herstellung von
Formkörpern, Folien, Membranen oder Fasern.
14. Verwendung von Polyarylsulfid-sulfonsäure gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 zur Herstellung von 45
Membranen für die Filtration, insbesondere für die Mikro-, Nano- und Ultrafiltration.
15. Verwendung von Polyarylsulfid-sulfonsäure gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 zur Herstellung von
protonenleitfähigen Membranen, insbesondere mit einer Protonenleitfähigkeit im Bereich von 2 bis 200
mS/cm.
16. Verwendung von Membranen aus Polyarylsulfid-sulfonsäure gemäß einem der Ansprüche 13 bis 15 in 50
Kondensatoren und in elektrochemischen Zellen, insbesondere in Brennstoffzellen und Elektrolysezellen.

- Leerseite -